



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑩ DE 199 42 347 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
B 01 J 47/08
B 01 J 47/12
C 02 F 1/42

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 199 42 347.4
⑯ ⑯ Anmeldetag: 4. 9. 1999
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 8. 3. 2001

DE 199 42 347 A 1

<p>⑯ ⑯ Anmelder: Dechema Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie eV, 60486 Frankfurt, DE</p> <p>⑯ ⑯ Vertreter: Meyer-Dulheuer, K., Dipl.-Chem. Dr.phil., Pat.-Anw., 60313 Frankfurt</p>	<p>⑯ ⑯ Erfinder: Mangold, Klaus-Michael, 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Jüttner, Klaus, Prof. Dr., 63674 Altenstadt, DE; Weidlich, Claudia, 61476 Kronberg, DE</p> <p>⑯ ⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:</p> <table style="margin-left: 20px;"> <tr><td>DE</td><td>41 28 569 C1</td></tr> <tr><td>US</td><td>57 60 169 A</td></tr> <tr><td>EP</td><td>05 03 651 A1</td></tr> <tr><td>EP</td><td>04 59 657 A1</td></tr> <tr><td>EP</td><td>02 42 029 A2</td></tr> </table>	DE	41 28 569 C1	US	57 60 169 A	EP	05 03 651 A1	EP	04 59 657 A1	EP	02 42 029 A2
DE	41 28 569 C1										
US	57 60 169 A										
EP	05 03 651 A1										
EP	04 59 657 A1										
EP	02 42 029 A2										

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ ⑯ Elektrochemisch regenerierbarer Ionenaustauscher
⑯ ⑯ Es wird ein elektrochemisch regenerierbarer Ionenaustauscher beschrieben, der aus einem elektrisch leitfähigen Elektrodenmaterial besteht, das mit einem leitfähigen Polymeren beschichtet ist. Ein derartiger Austauscher kann zur Wasseraufbereitung eingesetzt werden.

DE 199 42 347 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein elektrochemisch regenerierbarer Ionenaustauscher und seine Anwendung zur Waseraufbereitung.

Es ist bekannt, dass bereits zahlreiche Verfahren zur Waseraufbereitung entwickelt worden sind, mit denen Kalzium- und Magnesiumsalze entfernt werden, welche als Ursacher der Wasserhärte zu erheblichen volkswirtschaftlichen Schäden führen. Für diesen Zweck sind ganz unterschiedliche Verfahren entwickelt worden, bei denen u. a. Ionenaustauscher, Fällungsverfahren, Destillationen, organische Schutzkolloide, physikalische Wasserbehandlungen, die Elektrodialyse und die Umkehrosmose eingesetzt werden.

Eines der am meisten eingesetzten Verfahren ist die Wasserentsalzung mit Ionenaustauschern. Dieses Verfahren ist im Vergleich zu anderen Methoden sehr effektiv, hat jedoch den Nachteil, dass der Ionenaustauscher in regelmäßigen Abständen regeneriert werden muss. Bei der Regeneration tauschen die ionophoren Gruppen (z. B. SO_3^-) das jeweils gebundene Ion (z. B. Ca^{2+}) gegen ein anderes Ion (z. B. Na^+), das als Salzlösung zugegeben wird, oder gegen H^+ -Ionen, die als Säuren zugesetzt werden, aus. Der Einsatz dieser Chemikalien ist ökologisch bedenklich und teuer. An Stelle der Chemikalienzusätze kann auch die Elektrolyse von Wasser treten, bei der H^+ - und OH^- -Ionen gebildet werden. In den europäischen Patentanmeldungen 0 242 029 und 0 388 990 sind als Elektrodenmaterial für die Regeneration von Ionenaustauschern durch Wasserelektrolyse auch schon leitfähige Polymere vorgeschlagen worden, wobei die dabei erfolgende Bildung von Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden allerdings bedenklich ist.

Trotz aller bisherigen Bemühungen besteht weiterhin ein großer Bedarf an zur Wasserentsalzung einsetzbaren Ionenaustauschern, die effektiv, kostengünstig, wartungsarm und ohne zusätzlichen Einsatz von Chemikalien arbeiten.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch einen elektrochemisch regenerierbaren Ionenaustauscher gelöst, der aus einem elektrisch leitfähigen Elektrodenmaterial besteht, welches mit einem elektrisch leitfähigen Polymeren beschichtet ist. Dieser Ionenaustauscher ist abhängig von seiner Herstellung und Zusammensetzung als Kationen- oder Anionenaustauscher einsetzbar und kann ohne Chemikalienzusätze und ohne Elektrolyse des Wassers regeneriert werden. Die Regeneration des erfindungsgemäßen Ionenaustauscher erfolgt durch eine Oxidation oder Reduktion des leitfähigen Polymers je nach dessen Herstellung und Zusammensetzung.

Kationen- und Anionenaustauscher auf der Basis von Ionenaustauscherharzen sind lange bekannt und werden vielfältig eingesetzt. Ionenaustauscher auf der Basis leitfähiger Polymerer sind dagegen noch wenig erforscht.

Die erfindungsgemäß zur Beschichtung der Elektrode eingesetzten elektrisch leitfähigen Polymeren sind aus den US-Patentschriften 5,254,223 und 5,760,169 bekannt und wirken im reduzierten, festen Zustand als elektrische Isolatoren. Sie können aber durch gezielte Maßnahmen in elektrische Leiter umgewandelt werden. Besonders hohe Leitfähigkeitswerte lassen sich dabei mit organischen Polymeren wie Polypyrrol oder Polythiophen erzielen, die über ein ausgedehntes π -Elektronensystem verfügen. Die Beeinflussung der Leitfähigkeit von Polypyrrol- und Polythiophen-Filmen durch ihren Oxidationszustand ist bereits von C. Ehrenbeck und K. Jüttner sowie von R. H. J. Schmitz und K. Jüttner in Electrochimica Acta 41 (1996), 511-518 und in Electrochimica Acta 44 (1999) 1627-1643 beschrieben worden. Oxidiert man diese Polymeren (Dotierung), so bilden sich auf

den konjugierten Polymerketten kationische Bereiche, die je nach Oxidationsgrad und Symmetrie des Polymers als Polaronen, Bipolaronen oder Solitonen bezeichnet werden. Es wurde nun gefunden, dass zur Kompensation dieser positiven Ladungen bei der elektrochemischen Oxidation Anionen in die Polymerschicht aufgenommen werden, die bei einer elektrochemischen Reduktion wieder abgegeben werden. Der elektrochemische Redoxprozess leitfähiger Polymerer ist also mit einem Ionenaustausch verbunden. Diese Eigenschaft wird bei der Entwicklung des erfindungsgemäßen, elektrochemisch regenerierbaren Ionenaustauschers genutzt.

Für einen kontrollierten Kationen- oder Anionenaustausch muss das zur Beschichtung der Elektrode eingesetzte leitfähige Polymere gezielt modifiziert werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Herstellung des leitfähigen Polymeren in entsprechenden Elektrolyten durchzuführen. Durch den Einbau geeigneter Gegenionen, z. B. Sulfationen, während der Synthese können kationen- oder anionenaustauschende Eigenschaften erzielt werden.

Als weitere Möglichkeiten für die Erzeugung kationenaustauschender Eigenschaften bietet es sich außerdem zum einen an, kationenaustauschende Gruppen, z. B. Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen kovalent über Spacer (z. B. Alkylketten) an die Polymerkette zu binden, oder zum anderen Verbundstoffe von leitfähigen Polymeren mit an sich bekannten kationenaustauschenden Polymeren zu bilden. In diesen beiden Fällen werden die kationenaustauschenden Gruppen vom reduzierten, leitfähigen Polymer nicht beeinflusst. Oxidiert man jedoch das leitfähige Polymere, so kommt es zu ionischen Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen, kationenaustauschenden Gruppen und den positiv geladenen, oxydierten Bereichen des leitfähigen Polymers. Aufgrund dieser Wechselwirkung geben die kationenaustauschenden Gruppen die zuvor adsorbierten Kationen an die umgebende Lösung wieder ab. Reduziert man das leitfähige Polymere, so kehrt sich dieser Vorgang wieder um. Dieses Prinzip ist bei der Entwicklung des erfindungsgemäßen Kationenaustauschers genutzt worden.

Entsprechend gibt es auch bei der Herstellung von Polymeren mit anionenaustauschenden Eigenschaften zwei Möglichkeiten: zum einen können anionenaustauschende Gruppen, z. B. quartäre Ammoniumgruppen kovalent über Spacer (z. B. Alkylketten) an die Polymerkette gebunden werden, zum anderen können leitfähige Polymere mit an sich bekannten Anionenaustauscher Polymeren Verbundstoffe bilden. In beiden Fällen werden die anionenaustauschenden Gruppen vom reduzierten, leitfähigen Polymeren nicht beeinflusst.

In Fig. 1 sind verschiedene erfindungsgemäße elektrochemische Kationenaustauscher in drei unterschiedlichen Systemen dargestellt worden. Fig. 1A zeigt dabei ein Beispiel eines Verbundstoffes aus einem leitfähigen Polymer, in diesem Fall Polypyrrol, und einem an sich bekannten Ionenaustauscherpolymeren (sulfonierte Styrol/p-Divinylbenzol-Copolymer Phenol-Formaldehydharze, Acrylat-oder Methacrylatharze). Hier werden die Kationen zwischen den ionophoren Gruppen des Kationenaustauschers und der Lösung ausgetauscht. Das leitfähige Polymer liegt zunächst in neutraler Form vor und beeinflusst den Austauschprozess nicht. Bei der elektrochemischen Regeneration oxidiert (dotiert) man das leitfähige Polymere und es entstehen kationische Zentren, die mit den ionophoren Gruppen des Ionenaustauscherpolymers in Wechselwirkung treten. Hierdurch gehen die zuvor adsorbierten Metallionen, z. B. Ca^{2+} oder Mg^{2+} wieder in Lösung, die danach ausgewechselt wird. Reduziert man die kationischen Zentren im leitfähigen Polymer anschließend wieder, so wird die Wechselwirkung zwis-

schen dem nun elektrisch neutralen, leitfähigen Polymeren und den ionophoren Gruppen aufgehoben und die Ionen austauschenden Gruppen stehen für die Adsorption von Kationen aus der Lösung wieder zur Verfügung. Der Ionenaustauscher ist damit regeneriert.

Fig. 1B stellt den Kationenaustausch und die Regeneration beim Einsatz von derivatisierten, leitfähigen Polymeren dar, an die ionophore Gruppen (SO_3^-) über Spacer (hier: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) kovalent gebunden sind. Im Gegensatz zu der in Fig. 1A gestellten Verfahrensvariante wird hier auf den Einsatz eines Ionenaustauscherpolymeren verzichtet.

Fig. 1C zeigt die Anwendung eines speziellen Kationenaustauschers auf Basis eines derivatisierten, leitfähigen Polymeren, bei dem als spezielles Ionophor Ethyleniamintetraessigsäure (EDTA) oder ein Kronenether zur Bildung von Chelatkomplexen mit Kalzium-, Magnesium- oder Eisenionen eingesetzt wird. Bindet man das EDTA über einen Spacer (Alkylkette) kovalent an ein leitfähiges Polymeres, so erhält man einen selektiven, elektrochemisch regenerierbaren Kationenaustauscher. Dabei symbolisiert in Fig. 1C der Kreis eine chelatabildende EDTA-Einheit oder einen Kronenether. Bei der Regeneration wird das leitfähige Polymere oxidiert, was zur Dissoziation des Chelatkomplexes führt. Die anionischen Carboxylatgruppen des EDTA wirken nun als Gegenionen zu den oxidierten, kationischen Bereichen des leitfähigen Polymers. Die Metallkationen werden dadurch an die Lösung abgegeben.

Erfnungsgemäß werden als leitfähige Polymere Poly-pyrrol, Polythiophen sowie deren Copolymere und Derivate eingesetzt. Besonders geeignet sind Derivate eines leitfähigen Polypyrrols oder Polythiophens, die Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder chelatabildende Gruppen in 3-Position oder beim Polypyrrol am N-Atom tragen. Werden die leitfähigen Polymere im Verbund mit Ionenaustauscherpolymeren eingesetzt, dann sind hierfür sulfonierte Styrol/p-Divinylibenzol-Copolymere oder eine Poly(perfluoralkylen)-sulfonsäure (Nafion[®]) besonders geeignet.

Eine Möglichkeit für einen erfungsgemäßen, elektrochemisch regenerierbaren Anionenaustauscher ist in Fig. 2 dargestellt. Bekanntlich verwendet man in konventionellen Anionenaustauschern kationische, funktionelle Gruppen (z. B. quartäre Ammoniumkationen), die kovalent als ionophore Gruppen an ein Polymergerüst gebunden sind. Bei leitfähigen Polymeren fungieren dagegen die kationischen Zentren des oxidierten (dotierten) leitfähigen Polymers als ionophore Gruppen. Die auszutauschenden Anionen werden dabei während der Oxidation dieser Polymeren zur Ladungsneutralisation in die Polymerschicht aufgenommen. Es handelt sich hierbei also nicht um einen Austausch von Anionen, sondern um die Aufnahme der Anionen oder die Abgabe der Kationen bei der Oxidation und die Abgabe dieser Anionen oder die Aufnahme der Kationen bei der Reduktion des leitfähigen Polymers. Da die Zahl der kationischen Zentren vom Oxidationsgrad des leitfähigen Polymeren abhängt, kann die Austauschkapazität des Anionenaustauschers durch Variation des anliegenden elektrischen Potentials in Grenzen beeinflusst werden. Während des Austauschvorganges wird das elektrische Potential, das am leitfähigen Polymeren anliegt, bis zu einem Grenzwert gesteigert, der von der Stabilität der Polymeren abhängt. Die Regeneration des Anionenaustauschers erfolgt dann durch Reduktion der kationischen Zentren. Damit verbunden ist der Übergang der Anionen vom Polymeren in die umgebende Lösung. Anschließend wird die wässrige Lösung ausgetauscht, womit die Regeneration abgeschlossen ist. Oxidiert man danach das leitfähige Polymer wieder, so stehen erneut kationische Zentren für die Adsorption von Anionen zur Verfügung. Insbesondere Nitrat-, Nitrit- und Phosphationen lassen sich mit

einem derartigen Anionenaustauscher aus dem Wasser entfernen.

Die erfungsgemäßen elektrochemischen Austauscher werden auf eine als leitfähige stationäre Phase dienende Elektrode aufgetragen. Als Trägermaterial bieten sich hierfür Graphit oder Glaskohlenstoff, aber natürlich auch Edelmetalle wie Platin an. Dabei ist eine möglichst große oder poröse Oberfläche des Trägermaterials erwünscht, um die Haftung des leitfähigen Polymeren zu verbessern. Die Aufbringung der Austauscherschicht auf die Elektrode wird zweckmäßigerweise durch eine in situ-Polymerisation des Ionenaustauschermonomeren oder seines Präursors durchgeführt. Dabei entsteht eine poröse Austauscherschicht direkt auf der Elektrode und ist mit ihr so fest verhaftet, dass die Gefahr einer Delamination gering ist.

Das Verfahren zur Aufbereitung von Wasser mit dem erfungsgemäßen Austauscher wird so durchgeführt, dass man den Austauscher zunächst elektrochemisch konditioniert und mit einer die zu entfernenden Ionen enthaltenden wässrigen Lösung kontaktiert. Sobald die Aufnahmekapazität des Austauschers erschöpft ist, werden die auf seiner Oberfläche fixierten Ionen durch Anlegung einer entsprechenden Gegenspannung wieder abgelöst und damit die Säule regeneriert.

Der erfungsgemäße Austauscher ist für einen mehrfachen Einsatz hinreichend stabil. Obwohl er beim Einsatz in der Wasserentsalzung oxidativen Potentialen ausgesetzt ist, bleibt er in wässriger Lösung mehrere Monate verwendbar. Durch die Auswahl geeigneter derivatisierter Polypyrrole und Polythiophene, insbesondere auch im Verbund mit stabilisierend wirkenden Ionenaustauscher-Polymeren und/oder Weichmachern lässt sich ihre Einsatzzeit erheblich steigern.

Der erfungsgemäße Austauscher hat den großen Vorteil, dass die bei den bisherigen Austauschern zur Regenerierung erforderlichen Chemikalien wie Säuren, Basen und Salze nicht mehr benötigt werden. Außerdem wird nunmehr ein Verfahren zur Wasserentsalzung ermöglicht, das umweltfreundlicher als alle bisher bekannten Verfahren ist, da das Volumen des bei der Regeneration anfallenden, mit Salz befrachteten Abwassers deutlich geringer ist. Damit ist auch eine Kostenersparnis bei den Wasser- und Abwassergebühren verbunden.

Mit dem erfungsgemäßen, elektrochemisch regenerierbaren Austauscher ist außerdem der Vorteil verbunden, dass mit ihm ein technisch einfaches Verfahren möglich ist. Im Gegensatz zu konventionellen Ionenaustauschern kann jetzt die Regenerierung beim Anwender erfolgen, ohne dass der Einsatz von Chemikalien oder von geschultem Personal erforderlich ist. Für spezielle Anwendungen, bei denen es auf eine hohe Selektivität des Ionenaustauschers bezüglich bestimmter Ionen ankommt, z. B. bei der Entfernung von Eisen, Mangan und Schwermetallionen bis hin zu ionischen radioaktiven Isotopen kann der erfungsgemäße Ionenaustauscher so modifiziert werden, dass er auch diese speziellen Anforderungen erfüllt. Dadurch ergeben sich zusätzlich zur Trinkwasseraufbereitung weitere Anwendungsfelder für den beschriebenen Ionenaustauscher.

Patentansprüche

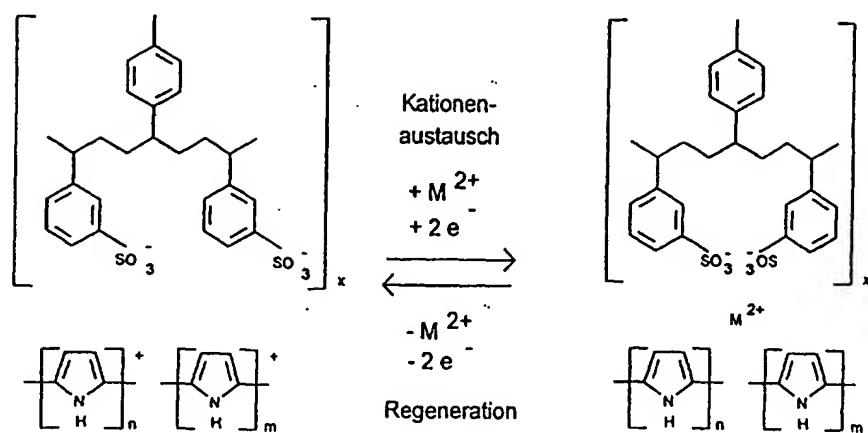
1. Elektrochemisch regenerierbarer Ionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem elektrisch leitfähigen Elektrodenmaterial besteht, auf den ein leitfähiges Polymeres aufgebracht ist.
2. Ionenaustauscher nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial aus Graphit, Glaskohlenstoff oder Platin besteht.

3. Ionenaustauscher nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass er eine poröse Oberfläche aufweist.
4. Ionenaustauscher nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial beschichtet ist mit einem
- a) leitfähigen Polymeren, das durch den Einbau geeigneter Gegenionen während der Synthese zum Kationen- oder Anionenaustauscher modifiziert worden ist;
 - b) Verbund eines leitfähigen Polymeren mit einem Ionenaustauschernpolymeren;
 - c) leitfähigen Polymeren, an den über Spacer ionophore Gruppen gebunden sind oder
 - d) leitfähigen Polymeren, das eine zur Chelatbildung mit Kationen befähigte Gruppe trägt.
5. Kationenaustauscher nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass er als leitfähiges Polymeres Polypyrrol, Polythiophen sowie deren Copolymeren oder Derivate enthält.
6. Kationenaustauscher nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Derivat eines leitfähigen Polypyrrols oder Polythiophens sulfonsäure-, carbonsäure- oder chelatbildende Gruppen in 3-Position oder beim Polypyrrol am N-Atom trägt.
7. Kationenaustauscher nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er ein leitfähiges Polymeres im Verbund mit einem Styrol/p-Divinylbenzol-Copolymeren, einem Phenol-Formaldehydharz, einem Acrylat- oder Methacrylatharz oder mit einer Poly(per-fluoralkylen)sulfonsäure enthält.
8. Anionenaustauscher nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodenmaterial mit einem leitfähigen Polymeren beschichtet ist, das bei elektrochemischer Oxidation Anionen aufnimmt oder Kationen abgibt und bei elektrochemischer Reduktion Anionen abgibt oder Kationen aufnimmt.
9. Verfahren zur Aufbereitung von Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Ionenaustauscher nach den Ansprüchen 1 bis 8 elektrochemisch konditioniert und mit einer Ionen enthaltenden Lösung kontaktiert und anschließend den mit Ionen beladenen Austauscher durch Anlegung entsprechender Gegenspannungen wieder regeneriert.
10. Verwendung eines Ionenaustauschers der Ansprüche 1 bis 8 zur Gewinnung von entionisierten Wasser oder von Trinkwasser.

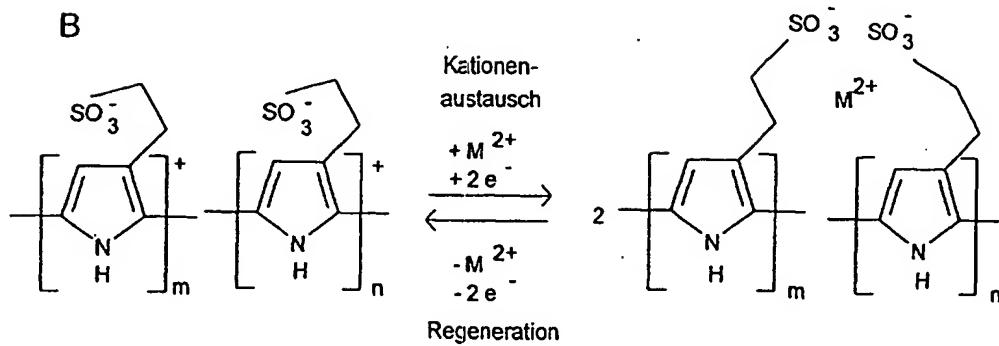
Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig.1

A



B



C

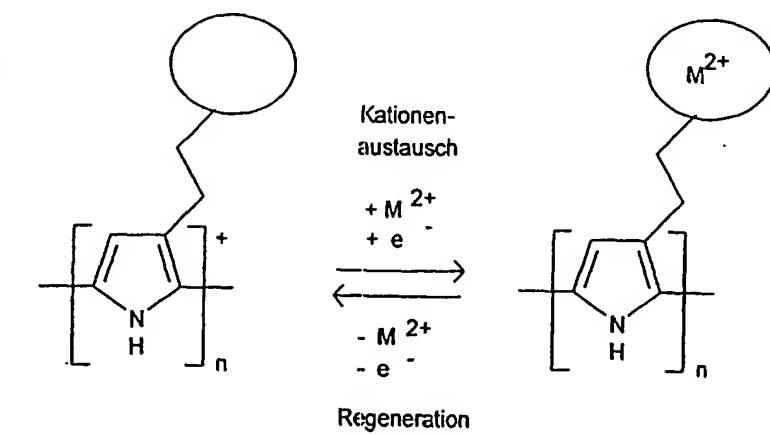


Fig.2

